

**Accession Nbr :**

1976-94677X [51]

**Title :**

Stable aq. polyurethane dispersions - prepd. by chain extending neutralised polyurethane prepolymer

**Derwent Classes :**

A25 A82 G02

**Patent Assignee :**

(PITT ) PPG IND INC


**Nbr of Patents :**

15

**Nbr of Countries :**

7

**Patent Number :**

 DE2624442 A 19761208 DW1976-51 \*  
 JP51147597 A 19761216 DW1977-05  
 FR2332305 A 19770722 DW1977-34  
 US4046729 A 19770906 DW1977-37  
 US4066591 A 19780103 DW1978-03  
 FR2355879 A 19780224 DW1978-14  
 GB1549458 A 19790801 DW1979-31  
 GB1549459 A 19790801 DW1979-31  
 JP79022236 B 19790804 DW1979-35  
 DE2660523 A 19800430 DW1980-19  
 CA1088236 A 19801021 DW1980-46  
 CA1089140 A 19801104 DW1980-48  
 DE2624442 B 19810409 DW1981-16  
 DE2660523 C 19820916 DW1982-38  
 IT1062319 B 19841010 DW1985-06

**Priority Details :**

1975US-0583085 19750602; 1975US-0582946 19750602

**IPC s :**

C08G-018/77 C08G-022/04 C08J-003/06 C08K-003/18 C08L-075/04 C09D-003/72 D06M-015/52

**Abstract :**

DE2624442 A

An aq. sedimentation stable, non-gelled polyurethane dispersion dispersible in the absence of an emulsifier comprises reacting a polymer (I) contg. besides -NCO gps. salt gps. with monovalent associated ions having a salt. gp. equiv. wt. of  $\leq 6000$ , is practically free of active H atoms and is prepd. from an organic polyisocyanate (II) and a molecule (III) contg.  $\geq 2$  active H atoms per mole with an active H contg. (IV) in which the active H reacts quicker with the -NCO gps. than water to a polyurethane having intrinsic viscosity  $\leq 2.0$  dl/g. (II) and (III) contain is not  $> 1$  gram-mol. of cpds. having a functionality of  $\geq 3$  per 500 g. of (II) and (III) and the equiv. ratio of -NCO in (II) to active H in (III) is  $\geq 4.3$ . (II) and (III) are reacted in an aq. medium, water being the main component. The dispersions are stable and esp. suitable for coatings having good gloss, adhesiveness, tear strength, impact strength, hardness and resistance to solvent and moisture.

**Manual Codes :**

CPI: A05-G01E1 A12-B01A G02-A02H

**Update Basic :**

1976-51

**Update Equivalents :**

1977-05; 1977-34; 1977-37; 1978-03; 1978-14; 1979-31; 1979-35; 1980-19; 1980-46; 1980-48; 1981-16; 1982-38; 1985-06

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Auslegeschrift**  
⑪ **DE 26 24 442 B 2**

⑤ Int. Cl. 3:  
**C 08 L 75/04**  
C 08 J 3/06  
C 09 D 3/72

⑳ Aktenzeichen: P 26 24 442.8-43  
㉑ Anmeldetag: 1. 8. 76  
㉒ Offenlegungstag: 9. 12. 76  
㉓ Bekanntmachungstag: 9. 4. 81

㉔ Unionspriorität: ㉕ ㉖ ㉗  
02.06.75 US 582946 02.06.75 US 583085

㉘ Anmelder:  
PPG Industries, Inc., 15222 Pittsburgh, Pa., US

㉙ Vertreter:  
Hann. M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6300 Gießen

㉚ Erfinder:  
Scriven, Roger Louis; Chang, Wen-Hsuan, Gibsonia, Pa.,  
US

㉛ Entgegenhaltungen:  
DE-OS 23 14 513  
GB 12 78 426  
CA 9 19 329

㉜ **Stabile wässrige Dispersion eines nicht-gelierten Polyurethans und dessen Verwendung**

DE 26 24 442 B 2

DE 26 24 442 B 2

## Patentansprüche:

1. Stabile wäßrige Dispersion eines nicht-gelerten, emulgatorfrei dispergierten Polyurethans, dadurch gekennzeichnet, daß das darin enthaltene Polyurethan eine mittlere Teilchengröße von weniger als  $10 \mu$  hat und hergestellt worden ist, indem man in Gegenwart eines wäßrigen Mediums, in dem Wasser der Hauptbestandteil ist,
  - (A) ein Präpolymere, das neben NCO-Gruppen anionische Salzgruppen mit einwertigen Gegenionen enthält, das ein Salzgruppen-Äquivalenzgewicht von 200 bis 5000 hat, das praktisch frei von hochaktivem Wasserstoff ist, eine Viskosität von 50 bis 10 000 cp und das aus
    - (1) einem organischen Polyisocyanat und
    - (2) einer Polyolkomponente mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und einer mittleren Hydroxylzahl zwischen etwa 10 und 1000
 hergestellt worden ist, wobei das organische Polyisocyanat und Polyolkomponente auf 500 g nicht mehr als eine Gesamtmenge von einem Gramm-Mol Verbindungen mit einer Funktionalität von 3 oder mehr enthalten und wobei die NCO-Gruppen des unter (1) genannten Polyisocyanats zum aktiven Wasserstoff der unter (2) genannten Polyolkomponente ein Äquivalenzverhältnis von mindestens 4 : 3 haben und wobei die anionischen Salzgruppen in das NCO-Gruppen enthaltende Präpolymere durch die Polyolkomponente (2) eingeführt worden sind, mit
  - (B) einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, in der der aktive Wasserstoff mit den NCO-Gruppen schneller reagiert als Wasser, zu einem Polyurethan mit einer inneren Viskosität von weniger als 2,0 dl/g
 umgesetzt hat.
2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan Reste von ungesättigten Fettsäuren in gebundener Form enthält.
3. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekül des Präpolymeren
  - (A) N-Alkoxymethylreste, blockierte Isocyanatreste, Alkoxysilanreste und/oder Reste mit äthylenischer Doppelbindung als härtende Gruppen enthält.
4. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich noch geringe Mengen eines Emulgators enthält.
5. Verwendung der Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Überzugsmasse in Gemeinschaft mit einem Härter.

Die Erfindung betrifft eine stabile wäßrige Dispersion eines nicht-gelerten Polyurethans und deren Verwendung als Überzugsmasse.

In Wasser dispergierbare Polyurethane sind bekannt. Beispielsweise ist in der US-PS 29 68 575 ein Verfahren beschrieben, nach dem NCO-Gruppen enthaltende Voraddukte in einer wäßrigen Lösung eines Diamins unter Anwendung starker Scherkräfte mit Hilfe von oberflächenaktiven Mitteln emulgiert werden. Hierbei findet in dem Maße eine die Kette der Voraddukte verlängernde Reaktion statt, wobei die wäßrige Lösung

des Diamins in die Emulsionströpfchen hineindiffundiert und mit dem Isocyanat reagiert. Der erhaltene Poly(urethanharnstoff) kann dann zu einer Beschichtungsmasse weiterverarbeitet werden. Dem Verfahren nach der US-PS 25 68 575 haftet der Nachteil an, daß zur Herstellung der Emulsion ein oberflächenaktives Mittel verwendet werden muß. Das oberflächenaktive Mittel wandert in der Regel in den aus der Emulsion hergestellten Überzug mit hinein und kann dessen physikalische und chemische Eigenschaften ernstlich beeinträchtigen. Da bei schwachen Scherkräften oft instabile Produkte erhalten werden, hohe Scherkräfte daher erforderlich sind, kann man für die Herstellung des Materials die normalen Reaktionsgefäße in der Regel nicht verwenden.

Man hat ferner vorgeschlagen, voll ausreagierte Polyurethane mit eingebauten Salzgruppen, vermöge derer sie sich in Wasser dispergieren lassen, in einem organischen Lösungsmittel herzustellen. Beispielsweise ist in der US-PS 34 79 310 ein Verfahren beschrieben, nach dem ein von NCO-Gruppen freies Polyurethan mit voller Kettenlänge, das eingebaute ionische Salzgruppen enthält, ohne Zuhilfenahme eines oberflächenaktiven Mittels in Wasser dispergiert wird.

Jedoch lassen sich hochmolekulare Polyurethane mit erweiterter Kette nur sehr schwer in Wasser befriedigend dispergieren. Die erhaltenen Dispersionen sind ziemlich grobteilig und benötigen zu ihrer Beständigkeit einen hohen Gehalt an Salzgruppen. Diesem hohen Gehalt an Salzgruppen zufolge erhält man normalerweise Überzüge, die gegen Feuchtigkeit empfindlich sind. Da die hochmolekularen Polyurethane im allgemeinen eine hohe Viskosität haben, muß man ihnen überdies durch eine Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln den Viskositätsgrad geben, der erforderlich ist, wenn sie ohne starke Scherkräfte dispergiert werden sollen. Das überschüssige Lösungsmittel muß später durch Dampfdestillation oder auf anderem Weg entfernt werden.

In der CA-PS 8 37 174 sind wäßrige Dispersionen von stark vernetzten Polyurethanen beschrieben. Hiernach wird zur Herstellung der Polyurethane ein NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt mit eingebauten Salzgruppen in Wasser dispergiert und das Voraddukt dann in Wasser mit einem Polyamin zu einem stark vernetzten Produkt umgesetzt. Stark vernetzte Produkte sind jedoch unerwünscht, weil sie in Lösungsmitteln nicht löslich sind und nicht ohne weiteres zu endlosen Filmen koaleszieren. Für Überzugs- oder Klebezwecke muß ein Gel vermieden werden. Der kanadischen Patentschrift 8 37 174 sind Angaben zur Herstellung von nicht-gelerten filmbildenden Polyurethanen aber nicht zu entnehmen.

Es besteht deshalb der Wunsch nach stabilen wäßrigen Dispersionen von Polyurethanen, die zu ihrer Herstellung keiner Emulgatoren, keiner starken Scherkräfte, keiner hohen Temperaturen und keiner großen Mengen an organischen Lösungsmitteln bedürfen.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch eine stabile wäßrige Dispersion eines nicht-gelerten emulgatorfrei dispergierten Polyurethans, wobei diese Dispersion dadurch gekennzeichnet ist, daß das darin enthaltene Polyurethan eine mittlere Teilchengröße von weniger als  $10 \mu$  hat und hergestellt worden ist, indem man in Gegenwart eines wäßrigen Mediums, in dem Wasser der Hauptbestandteil ist,

- (A) ein Präpolymere, das neben NCO-Gruppen anionische Salzgruppen mit einwertigen Gegenionen

enthält, das ein Salzgruppen Äquivalenzgewicht von 200 bis 5000 hat, das praktisch frei von hochaktivem Wasserstoff ist, eine Viskosität von 50 bis 10 000 cp hat und das aus

- (1) einem organischen Polyisocyanat und
- (2) einer Polyolkomponente mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und einer mittleren Hydroxylzahl zwischen etwa 10 und 1000

hergestellt worden ist, wobei das organische Polyisocyanat und Polyolkomponente auf 500 g nicht mehr als eine Gesamtmenge von einem Gramm-Mol Verbindungen mit einer Funktionalität von 3 oder mehr enthalten und wobei die NCO-Gruppen des unter (1) genannten Polyisocyanats zum aktiven Wasserstoff der unter (2) genannten Polyolkomponente ein Äquivalenzverhältnis von mindestens 4 : 3 haben und wobei die anionischen Salzgruppen in das NCO-Gruppen enthaltende Präpolymere durch die Polyolkomponente (2) eingeführt worden sind, mit

- (B) einer aktiver Wasserstoff enthaltenden Verbindung, in der der aktive Wasserstoff mit den NCO-Gruppen schneller reagiert als Wasser, zu einem Polyurethan mit einer inneren Viskosität von weniger als 2,0 dl/g

umgesetzt hat.

Aus dem geschilderten Stand der Technik ergibt sich, daß in Wasser dispergierte Polyurethane bisher mit zahlreichen Mängeln behaftet gewesen sind. Es ist deshalb überraschend, daß man nach der vorliegenden Erfindung nicht-gelierte Polyurethandispersionen herstellen kann. Ferner sind die Polyurethandispersionen nach der Erfindung den herkömmlichen Polyurethandispersionen überraschenderweise auch überlegen, da sie von vielen Nachteilen frei sind, die diesen anhaftet. Die Polyurethandispersionen nach der Erfindung sind nicht-gelierte, in Lösungsmitteln lösliche Stoffe und als solche ausgezeichnete Filmbildner. Sie lassen sich leicht herstellen. Zur Herstellung einer den Anforderungen entsprechenden Dispersion bedarf es keiner oberflächenaktiven Mittel, keiner starken Scherkräfte, keiner hohen Temperaturen und keiner überschüssigen Mengen von organischen Lösungsmitteln. Die Polyurethandispersionen nach der Erfindung sind stabil und setzen sich nicht ab. Dies bedeutet, daß die dispergierte Phase in Dispersion bleibt und keine festen Sedimente ausscheidet. Die Dispersionen können nicht mit gebräuchlichen Mitteln filtriert werden. Die Polyurethane nach der Erfindung können, obwohl in Wasser hergestellt, als Überzug aufgetragen werden, der nach dem Härten unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und Nässe ist. Es liegt hier ein außergewöhnliches Zusammentreffen von Eigenschaften vor. Man kann mit den Polyurethandispersionen nach der Erfindung gehärtete Überzüge mit vorzüglichen elastomeren Eigenschaften herstellen. Genannt seien eine hohe Reißfestigkeit, eine gute Reißdehnung, eine ausgezeichnete Schlagzähigkeit und Härte und außerdem eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Lösungsmittel und Luftfeuchtigkeit.

Man kann die Polyurethandispersion nach der Erfindung auch in wärmehärtbarer Form herstellen, und ihnen zu diesem Zweck ein geeignetes Härtungsmittel zumischen oder ein eingebautes Härtungsmittel verwenden.

Die Polyurethane nach der Erfindung sind, anders als es nach der einschlägigen Literatur, beispielsweise der

US-PS 34 79 310, hätte erwartet werden können, in wäßrigem Medium hervorragend dispergierbar. Unter einer besseren oder einer verbesserten Dispergierbarkeit versteht man, daß die Polyurethane in Wasser mit verhältnismäßig wenig sauren Salzgruppen dispergiert werden können und eine aus feinen Teilchen bestehende Phase bilden. Ohne Bindung an eine Theorie wird angenommen, daß die verbesserte Dispergierbarkeit der Produkte nach der Erfindung darauf beruht, daß

- (1) das NCO-Gruppen enthaltende Präpolymere ein relativ niedriges Molekulargewicht hat und daß
- (2) beim Dispergieren das niedrigmolekulare Präpolymere in Wasser dieses in Konkurrenz mit dem aktiven Wasserstoff enthaltenden kettenverlängernden Mittel mit den NCO-Gruppen reagiert.

Wenn auch das kettenverlängernde Mittel schneller mit den NCO-Gruppen reagiert als Wasser, entstehen in geringem Umfang Harnstoffbindungen und Carbaminsäuresalze. Es wird angenommen, daß die überraschend gute Dispergierbarkeit der erfindungsgemäßen Produkte und ihre Eigenschaften diesen Reaktionen zuzuschreiben sind. Daß Wasser an der Reaktion teilnimmt, kann man feststellen, wenn man ein NCO-Gruppen enthaltendes Präpolymere zum einen in einem Gemisch aus einem kettenverlängernden Mittel und Wasser, zum anderen in Wasser dispergiert, worauf man dieser zweiten Dispersion ein kettenverlängerndes Mittel zusetzt. In beiden Fällen ist bei der Verwendung einer dem Präpolymeren äquivalenten Menge des kettenverlängernden Mittels die nach Abschluß der Kettenverlängerung bewirkenden Reaktion verbleibende Menge des kettenverlängernden Mittels ein Indiz für die Nebenreaktionen des NCO-Gruppen enthaltenden Präpolymeren mit Wasser. Der Grad der Reaktion mit Wasser wird bestimmt von dem Maß, in dem man das kettenverlängernde Mittel schneller mit den NCO-Gruppen reagiert als Wasser, vom Mengenverhältnis des in der Dispersion vorhandenen Wassers und des kettenverlängernden Mittels und von der Zeit, während das das NCO-Gruppen enthaltende Präpolymere bereits in Wasser dispergiert ist, bevor ein kettenverlängerndes Mittel zugesetzt wird.

Während es verhältnismäßig einfach ist, gelierte Produkte von der in der CA-PS 8 37 174 beschriebenen Art herzustellen, bereitet die Herstellung von nicht-gelierten Produkten Schwierigkeiten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen sind die vorgesehenen Bedingungen einzuhalten, doch läßt sich nur auf dem Versuchsweg mit Sicherheit feststellen, ob ein Reaktionsgemisch unter bestimmten Reaktionsbedingungen geliert. Es können jedoch einige allgemeine Richtlinien gegeben werden. Wie es an anderer Stelle näher beschrieben werden wird, wird das NCO-Gruppen enthaltende Präpolymere auf die Weise hergestellt, daß man ein organisches Polyisocyanat und ein Polyol miteinander umsetzt. Danach behandelt man das erhaltene Präpolymere zur Verlängerung seiner Kette in Wasser mit einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, beispielsweise mit einem organischen Amin. Wenn man das Polyisocyanat und das Polyol in einem Äquivalenzverhältnis von etwa 4 : 3 einsetzt und die Reaktion zu Ende durchführt, erhält man ein sehr hochmolekulares Präpolymere, das sich schwer dispergieren läßt. Wenn einer der beiden Reaktanten trifunktional ist oder eine noch höhere Funktionalität hat oder wenn dies für beide Reaktanten gilt, ist das Produkt in den meisten Fällen ein Gel und nicht dispergierbar. Wenn die Reaktanten dagegen

difunktional sind oder in beträchtlicher Menge monofunktionale Bestandteile enthalten, die die mittlere Funktionalität des Systems herabsetzen, und wenn durch eine entsprechende Regelung der Reaktionsbedingungen das Molekulargewicht begrenzt wird, erhält man ein leicht dispergierbares Präpolymere dessen Kette dann zur Erzeugung eines verwendbaren Produktes im gewünschten Maße verlängert werden kann. Jedoch muß sorgfältig auf die Funktionalität der Reaktanten, die Menge des kettenverlängernden Mittels und die Reaktionsbedingungen geachtet werden. Ein kettenverlängerndes Mittel mit einer mittleren Funktionalität von mehr als 2 würde ein hochmolekulares Produkt wahrscheinlich gelieren, wenn es in stöchiometrischer Menge auf die nicht umgesetzten NCO-Gruppen des Präpolymeren einwirken würde. Jedoch könnte ein Gelieren wahrscheinlich verhindert werden, wenn das kettenverlängernde Mittel in einem genügenden Überschuß verwendet würde oder wenn eine genügende Menge eines monofunktionalen Kettenverlängerers oder eines Kettenverlängerers mit gänzlich anderen reaktiven Gruppen verwendet würde, um die mittlere Funktionalität des kettenverlängernden Mittels herabzusetzen. In den meisten Fällen bietet die

Verwendung eines monofunktionalen Kettenverlängerers allein keine Probleme. Man erhält hierbei in der Regel ein nicht-geliertes Produkt.

Die Polyurethandispersionen nach der Erfindung sind nicht geliert und ohne die Verwendung eines Emulgators herstellbar. Der Ausdruck »nicht-geliert« besagt, daß das dispergierte Harz von Vernetzungen praktisch frei ist und ohne Abbau in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden kann.

Das Molekulargewicht des in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthaltenen Polyurethans kann durch die innere Viskosität seiner Lösungen bestimmt werden. Man kann dazu so vorgehen, daß man das Harz ansäuert, das wäßrige Lösungsmittel durch Verdampfen oder Dekantieren entfernt, den angesäuerten Harzfeststoff dann in N-Methylpyrrolidon oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel in einer Konzentration von 8 bis 30% löst, diese Lösung mit Dimethylformamid auf eine Konzentration von 0,5% und 0,25% verdünnt und das Harz dann zur Bestimmung der reduzierten Viskosität durch ein Kapillarkviskosimeter schickt.

Man bestimmt die innere Viskosität des Harzes nach der folgenden Gleichung

$$[\mu] = [\mu \text{ reduziert}]_{0,25} = [\mu \text{ reduziert}]_{0,25} + \left[ \frac{[\mu \text{ reduziert}]_{0,25}}{[\mu \text{ reduziert}]_{0,50}} \right] = 2 [\mu \text{ reduziert}]_{0,25} [\mu \text{ reduziert}]_{0,50}$$

In der Gleichung bezeichnet  $[\mu]$  die innere Viskosität  $[\mu \text{ reduziert}]_{0,25}$  die reduzierte Viskosität bei einer Konzentration von 0,25% und  $[\mu \text{ reduziert}]_{0,50}$  die reduzierte Viskosität bei einer Konzentration von 0,50%. Die allgemein gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung von reduzierten Viskositäten sind in der Literatur beschrieben, beispielsweise im »Textbook of Polymer Science« von Billmeyer, erschienen bei Interscience Publishers, New York, 1957, Seiten 79–81.

Die nicht-gelierten Polyurethanpolymeren nach der Erfindung haben innere Viskositäten von weniger als 2,0 dl/g. Im günstigsten Fall liegen die inneren Viskositäten im Bereich von 0,1 bis 1,5 dl/g. Die inneren Viskositäten werden bei anionischen Polymeren an der sauren Form des Polymeren, bei nicht-quaternären kationischen Polymeren an der basischen Form des Polymeren und bei quaternären Polymeren an der ionischen Form des Polymeren bestimmt.

Daß das Polyurethan ohne Emulgator dispergiert werden kann, besagt, daß es bei der Herstellung der Polyurethandispersion nicht des Zusatzes eines solchen Emulgators oder oberflächenaktiven Stoffes bedarf, um der Dispersion Stabilität zu verleihen. Die Dispersionen können jedoch gegebenenfalls geringe Mengen an Emulgatoren, insbesondere für Polyurethane, mit einem hohen Salzgruppen-Äquivalenzgewicht enthalten.

Als organisches Polyisocyanat kann man nach der Erfindung ein aliphatisches oder ein aromatisches Polyisocyanat oder ein Gemisch aus beiden verwenden. Aliphatische Polyisocyanate werden bevorzugt verwendet, da sie, wie sich gezeigt hat, den Überzügen eine höhere Farbbeständigkeit verleihen. Diisocyanate werden mit Vorzug verwendet. Jedoch kann man an ihrer Stelle oder in Verbindung mit Diisocyanaten und/oder Monoisocyanaten auch höhere Polyisocyanate verwenden. Wie an anderer Stelle gesagt, spielt die mittlere Funktionalität der zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren Polyurethanen verwendeten Reaktanten eine Rolle bei der Steuerung der Neigung des Polymeren zu gelieren. Wenn Polyisocyanate von einer

höheren Funktionalität verwendet werden, sollte in kleinerer Menge ein monofunktionales Isocyanat zugegeben sein, damit die mittlere Funktionalität herabgesetzt wird. Als Beispiele geeigneter höherer Polyisocyanate seien 1,2,4-Benzotrisocyanat und Polymethylenpolyphenylisocyanat, als Beispiele geeigneter Monoisocyanate Cyclohexylisocyanat und Phenylisocyanat, als Beispiele geeigneter aromatischer Diisocyanate 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Tolyldiisocyanat und als Beispiele geeigneter aliphatischer Diisocyanate geradkettige aliphatische Diisocyanate, beispielsweise 1,6-Hexamethyldiisocyanat, genannt. Auch cycloaliphatische Diisocyanate sind geeignet. Man verwendet sie sogar mit Vorzug, weil sie dem Produkt Farbbeständigkeit und Härte verleihen. Als Beispiele seien Isophorondiisocyanat und 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat) genannt. Dieses besondere Polyisocyanat wird bevorzugt verwendet. Es ist auf dem Markt erhältlich.

Man kann auch Thioisocyanate, die den vorgenannten Verbindungen entsprechen, sowie Mischverbindungen, die sowohl eine Isocyanatgruppe als auch eine Thioisocyanatgruppe enthalten, verwenden.

Die Polyhydroxylverbindungen oder Polyole können niedrigmolekular oder hochmolekular sein und haben mittlere Hydroxylzahlen zwischen etwa 10 und 1000, v. a.ungsweise zwischen etwa 50 und 500 nach ASTM-E-222-67, Methode B. Die Bezeichnung »Polyol« steht hier für Stoffe, die durchschnittlich zwei oder mehr Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten.

Die Polyole umfassen niedrigmolekulare Diole, Triole und höhere Alkohole sowie niedrigmolekulare amidhaltige Polyole und höherpolymere Polyole, beispielsweise Polyesterpolyole, Polyätherpolyole und Hydroxylgruppen enthaltende Acrylestermischpolymeren.

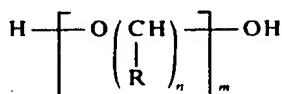
Die für die Zwecke der Erfindung geeigneten niedrigmolekularen Diole, Triole und höheren Alkohole sind einschlägig bekannt. Sie haben Hydroxylzahlen von 200 und mehr, in der Regel solche im Bereich von 200 bis 1500. Zu diesen Verbindungen zählen aliphatische

Polyole, im besonderen Alkylenpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Als Beispiele seien Äthylenglycol und 1,4-Butandiol sowie cycloaliphatische Polyole, wie 1,2-Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol genannt. Als Beispiele von Triolen und höheren Alkoholen seien Trimethylolpropan und Pentaerithrit genannt. Geeignet sind auch Polyole mit Ätherbindungen, beispielsweise Diäthylenglycol und oxalkyliertes Glycerin.

Wenn man ein Produkt von hoher Flexibilität und guter elastomerer Beschaffenheit herstellen will, sollte dem NCC-Präpolymeren zweckmäßig eine bestimmte Menge eines polymeren Polyols zugesetzt werden. Ein solches polymeres Polyol sollte überwiegend linear sein, das heißt, keine trifunktionalen Bestandteile oder Bestandteile von einer noch höheren Funktionalität enthalten, damit ein Gelieren des entstehenden polymeren Produkts verhindert wird. Es sollte ferner vorzugsweise eine Hydroxylzahl von etwa 150 bis 30 haben.

Am besten geeignet als polymere Polyole sind Polyalkylenätherpolyole unter Einschluß der Thioäther, Polyesterpolyole unter Einschluß von Polyhydroxypolyesteramiden und Hydroxylgruppen enthaltenden Polycaprolactonen sowie Hydroxylgruppen enthaltende Acrylestermischpolymere.

Geeignet ist jedes Polyalkylenätherpolyol, das der folgenden Formel entspricht:



In dieser Formel steht R für Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe unter Einschluß gemischter Substituenten;  $n$  für eine Zahl von 2 bis 6 und  $m$  für eine Zahl von 2 bis 100 oder höher. Eingeschlossen sind die Poly(oxytetramethylen)glycole, die Poly(oxyäthyl)glycole, die Poly(propylen)glycole und das Reaktionsprodukt von Äthylenglycol mit einem Gemisch aus Propylenoxid und Äthylenoxid.

Auch Polyesterpolyole können für die Zwecke der Erfindung als Polyolkomponente verwendet werden. Man kann die Polyesterpolyole auf die Weise herstellen, daß man organische Polycarbonsäuren oder deren Anhydride mit organischen Polyolen verestert. Üblicherweise verwendet man hierbei aliphatische oder aromatische zweibasische Säuren bzw. Diöle.

Vorzugsweise wird dem Polyester zumindest als Teil der Säurekomponente eine aliphatische Dicarbonsäure zugegeben.

Außer den aus mehrbasischen Säuren und Polyolen hergestellten Polyesterpolyolen kann man auch Polyester vom Typ der Polycaprolactone verwenden. Diese Produkte erhält man, wenn man ein cyclisches Lacton, beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton, mit einem Polyol oder einer Hydroxysäure umsetzt. Produkte dieser Art sind in der US-PS 31 69 945 beschrieben. Obwohl dies nicht in dieser Patentschrift gesagt ist, kann auch das Reaktionsprodukt aus einem cyclischen Lacton und einem Säure enthaltenden Polyol verwendet werden. Auch das nach der US-PS 38 32 333 durch die Umsetzung von Harnstoff mit Caprolacton erhaltene Produkt kann verwendet werden.

Außer den höher-molekularen Polyäther- und Polyesterpolyolen können auch Hydroxylgruppen enthaltende Acrylestermischpolymere verwendet werden.

Die höher-polymere Polyolkomponente wird zweckmäßig mit dem oben beschriebenen niedrig-molekularen Polyol zusammengegeben. Es wurde festgestellt, daß durch das Mischen von hochmolekularen und niedrig-molekularen Polyolen in dem NCO-Gruppen enthaltenden Präpolymeren hervorragende Eigenschaften erhalten werden können. Bevorzugt ist das polymere Polyol die Hauptkomponente. Es ist auf das Gesamtgewicht des für die Herstellung des Präpolymeren verwendeten Polyols bezogen, in diesem in einer Menge von etwa 25 bis 95 Gew.-% enthalten. Den Rest bildet das niedrigmolekulare Polyol. Wie an anderer Stelle bereits gesagt, ist die gesamte OH-Funktionalität pro Gewichtseinheit des für die Herstellung des Präpolymeren verwendeten Polyols dafür entscheidend, ob ein harzartiges und nicht ein geliertes Produkt erhalten wird.

Zur Herstellung von durch Oxidation härtbaren Materialien und Überzügen mit hydrophoben Eigenschaften kann man in das Präpolymere trocknende oder halbtrocknende Öle einbauen. Als Beispiele geeigneter Öle seien Leinöl, Sojabohnenöl, Saffloröl, Perillaöl, Tungöl, Tallölester und dehydriertes Rizinusöl genannt. Wenn in das Präpolymere Öle eingearbeitet werden, sind größere Mengen von in Wasser löslichmachenden Gruppen erforderlich, um eine befriedigende Dispersion herzustellen.

Das NCO-Gruppen enthaltende Präpolymere enthält ferner anionische Salzgruppen mit einwertigen Gegenionen, beispielsweise saure Salzgruppen. Als Beispiele solcher Gruppen seien  $-\text{OSO}_3^-$ ,  $-\text{OPO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_3\text{O}^-$ ,  $\text{POO}^-$  und  $\text{PO}_3^-$  genannt. Man kann das NCO-Polymere entweder mit Reaktanten, die die saure Salzgruppe enthalten, oder, was häufiger der Fall ist, mit freien Säuregruppen, die nach der Polymerenbildung neutralisiert werden können, herstellen. Als Materialien, mit denen die sauren Gruppen in das teilweise umgesetzte Polymere eingeführt werden können, eignen sich solche, die mindestens ein mit Isocyanatgruppen oder mindestens mit einer Isocyanatgruppe reagierendes aktives Wasserstoffatom und mindestens eine zur Salzbildung befähigte Gruppe enthalten. Die anionische Salzgruppe ist in die Polyolkomponente eingebaut, weil Isocyanate, die saure Gruppen enthalten, nicht stabil sind.

Als Verbindungen, die zur Salzbildung befähigte saure Gruppen enthalten und in die Polyolkomponente eingebaut sein können, seien Hydroxy- und Mercapto-carbonsäuren und als Beispiele für diese Dimethylolpropionsäure, Glycolsäure, Thioglycolsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Dihydroxyapfelsäure, Weinsäure, Dihydroxyweinsäure, 2,6-Dihydroxybenzoesäure, Diglycolsäure und Thiodiglycolsäure genannt. Als weitere Beispiele solcher Verbindungen seien Aminocarbonsäuren, Aminohydroxycarbonsäuren, Sulfonsäuren, Hydroxysulfonsäuren und Aminosulfonsäuren genannt.

Für die saure Gruppen enthaltende Polyolkomponente sind zur Bildung eines Salzes mit einem einwertigen Gegenion anorganische und organische einwertige Basen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak und tertiäre Amine, geeignet.

Außer anionischen löslich machenden Gruppen kann man auch nicht-ionische löslich machende Gruppen in das Polymere einarbeiten. Nicht-ionische Gruppen bleiben auch nach einem Schichtauftrag im Gefüge des Polymeren zurück. Sie machen den Überzug hydrophil und verringern dadurch seine Beständigkeit gegen Feuchtigkeit beträchtlich. Anionische Gruppen, wie



Aminosalze, von Carbonsäuren, können dagegen nach dem Auftragen eines Überzugs, beispielsweise durch eine Hitzebehandlung, abgebaut werden. Sie sind daher nicht mehr vorhanden, so daß für den Überzug die Gefahr einer Hydrophilierung nicht besteht. Überdies sind ionische Gruppen, im besonderen die bevorzugt verwendeten anionischen Gruppen, bei der Dispergierung des Voraddukts von größerer Wirksamkeit.

Wie die anionischen löslich machenden Gruppen können auch die nicht-ionischen löslich machenden Gruppen durch das Isocyanat oder durch die Polyolkomponente des Präpolymeren in dieses eingeführt werden. Beispiele von nicht-ionischen löslich machenden Gruppen sind Äthylenoxidgruppen. Ihr Anteil im Voraddukt sollte 50 Gew.-% nicht übersteigen. Man kann sie durch die Verwendung von Polyäthylenglycolen oder von mit Urethan mit endständigen NCO-Gruppen modifizierten Polyäthylenglycolen in das Präpolymere einbringen. Als andere Beispiele von in Wasser löslich machenden Gruppen seien, wie es an anderer Stelle bereits geschehen ist, Amid und Harnstoffgruppen enthaltende Polyole genannt.

Die NCO-Präpolymeren können auch anionische und kationische Gruppen enthalten, wobei die anionischen Gruppen überwiegen. Sowohl die anionischen als auch die kationischen Gruppen können durch Reaktanten in die Polymerkette eingebracht werden, die beide Ionenarten als Zwitterionen enthalten. Als Beispiel für einen Reaktanten dieser Art sei Hydroxygruppen enthaltendes Äthylendiamin genannt.

Einer der Vorteile, die das gleichzeitige Vorhandensein von anionischen und kationischen Gruppen im Polymerenmolekül bietet, beruht darin, daß diese im Zusammenwirken ein chelatbildendes Harz ergeben, mit dem Metallionen komplex gebunden werden können. Wie erwähnt, sollte die anionische Gruppe vorherrschen. Man kann dies durch eine geeignete Auswahl des Reaktanten und durch eine entsprechende Einstellung des pH-Wertes der Dispersion erreichen. Unter »vorherrschen« wird verstanden, daß auf die anionischen Gruppen mindestens 60 Mol-% der ionischen Gruppen entfallen.

Man kann das NCO-haltige Präpolymere nach bekannten Verfahren herstellen. Beispielsweise kann man nach einer üblichen Arbeitsweise zuerst das Polyisocyanat und dann die Polyolkomponente in einen geeigneten Reaktionsbehälter einbringen und das Gemisch dann nötigenfalls erhitzen, bis sich das Isocyanat mit dem aktiven Wasserstoff im erwünschten Maß umgesetzt hat.

Zur Herstellung des Präpolymeren setzt man das organische Polyisocyanat in einer solchen Menge ein, daß sich durch die Reaktion mit der Polyolkomponente ein praktisch vollständig umgesetztes NCO-Gruppen enthaltendes Präpolymeres bildet, das praktisch frei von hochaktivem Wasserstoff ist. Hierunter versteht man, daß das NCO-Polymere praktisch von aktivem Wasserstoff frei ist, der mit den Stoffen verbunden ist, die dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden und sich mit den Isocyanaten zu Urethanen, Thiourethanen und Harnstoffen umsetzen, das heißt, -OH, -SH, -NH und -NH<sub>2</sub>-Gruppen. Nicht zu hochaktivem Wasserstoff zählt in diesem Zusammenhang der Urethan-, Thiourethan- und Harnstoff-Wasserstoff, der sich bei der Herstellung des NCO-Polymeren bildet, sowie der Wasserstoff, der mit der Salzbildung verbunden ist, z. B. Säuregruppen. Ob das Produkt frei von hochaktivem Wasserstoff ist, wird bestimmt, wenn die Umsetzung

beendet ist und das vollständig umgesetzte Produkt eine praktisch konstante NCO-Äquivalenz hat.

Das organische Polyisocyanat und die Polyolkomponente stehen deshalb zueinander in einem Äquivalenzverhältnis von mindestens 4 : 3. In der Regel liegt dieses Verhältnis im Bereich von etwa 7 : 1 bis 1,5 : 1, bevorzugt im Bereich von 6 : 1 bis 1,8 : 1.

Bei der Herstellung des Präpolymeren verwendet man ein Lösungsmittel, um die Reaktion zu erleichtern und die Viskosität des Präpolymeren zu steuern. Die Viskosität des Präpolymeren ist von äußerster Wichtigkeit für die Herstellung einer stabilen Dispersion mit einer feinteiligen dispergierten Phase. Man kann die Viskosität des Präpolymeren dadurch herabsetzen, daß man die gereinigte Polymerenschmelze erhitzt oder das Polymere in einem geeigneten Lösungsmittel löst. Bevorzugt löst man das Polymere hierbei in einem organischen Lösungsmittel, weil sich hierdurch seine Viskosität leichter einstellen läßt.

Für das Präpolymere sind solche Lösungsmittel geeignet, die mit den NCO-Gruppen nicht reagieren, beispielsweise organische Lösungsmittel, wie Ketone, tertiäre Alkohole, Äther, Ester, Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe. Lösungsmittel, die für das polymere Endprodukt geeignet sind und mit den NCO-Gruppen reagieren können, können unmittelbar vor oder während oder nach der Dispergierung des Präpolymeren zugesetzt werden. Die für das polymere Endprodukt verwendeten Lösungsmittel sollten in Wasser löslich sein, wenn sie nach der Dispergierung zugesetzt werden. Als Beispiele seien hierzu Ketone und Alkohole genannt. Wasserunlösliche Lösungsmittel, wie Chlorkohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffe, sollten dem Harz nach seiner Dispergierung nicht zugesetzt werden.

Bei Systemen, die an der Luft getrocknet oder solchen, die bei schwacher Temperatur gehärtet werden, verwendet man bevorzugt ein hochsiedendes Lösungsmittel, das heißt, ein Lösungsmittel, das über 125°C siedet, um das Koaleszenzvermögen des Filmes zu erhöhen. Niedrig siedende Lösungsmittel, das heißt, solche, die unter 100°C siedend, bieten bei diesen Systemen Vorteile bei der Verarbeitung. Beispielsweise bewirken sie ein schnelles Trocknen. Bei Systemen, die bei hoher Temperatur gehärtet werden, genügt die Hitzebehandlung an sich, dem Film die erforderliche Koaleszenz zu geben. Hochsiedende Lösungsmittel sind daher in vielen Fällen nicht erforderlich. Selbstverständlich kann man sie zusammen mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln um der Vorteile wegen, die sie bei der Verarbeitung der Systeme bieten, verwenden, beispielsweise zum Stabilisieren der Dispersion.

Wenn man ein Lösungsmittel verwendet, sollte es bei mäßiger Temperatur, das heißt, bei einer Temperatur bis zu 150°C, in solcher Menge zugesetzt werden, daß die Viskosität des Präpolymeren auf den erforderlichen Grad herabgesetzt wird und eine den Zwecken entsprechende Dispersion entsteht. Die Menge sollte nicht so groß sein, daß das Lösungsmittel nachträglich entfernt werden müßte. Im allgemeinen sollte das Lösungsmittel in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von etwa 3 bis 40 Gew.-% des Gesamtgewichts des Lösungsmittels und des NCO-Gruppen enthaltenden Präpolymeren verwendet werden.

Der Anteil und die Zusammensetzung der Polyolkomponente ändert sich nach der Art der löslichmachenden Gruppen und entsprechend den Eigenschaften, die die



Überzüge haben sollen. Wenn man elastomere Überzüge herstellen will, sollte das Präpolymere einen hochmolekularen Polyester oder ein Polyätherpolyol in einer Menge von mindestens 20 Gew.-% des NCO-Polymeren, bezogen auf das Gesamtgewicht der für das NCO-Präpolymere eingesetzten Reaktanten, enthalten. Man erhält optimale elastomere Eigenschaften, wenn man das polymere Polyol in einer Menge von etwa 25 bis 80 Gew.-% anwendet.

Etwas härtere elastomere Überzüge werden erhalten, wenn man die Rezeptur des NCO-Polymeren durch die Zugabe eines niedrig-molekularen Polyols abwandelt. Im allgemeinen gibt man das niedrig-molekulare Polyol, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des NCO-Präpolymeren eingebrachten Reaktanten, in einer Menge bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von etwa 2 bis 35 Gew.-%, zu. Wenn das niedrig-molekulare Polyol erforderlich ist, um die Wasserlöslichkeit der NCO-Präpolymeren zu verbessern, was der Fall ist, wenn diese nicht-ionische in Wasser löslich machende Gruppen enthält, dann sollten niedrig-molekulare, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen in einer Menge von etwa 2 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des NCO-Präpolymeren eingesetzten Reaktanten, verwendet werden.

Wenn ein trocknendes oder halbtrocknendes Öl in die Masse eingearbeitet wird, hängt auch dieses in seiner Menge von vielen Faktoren ab, von denen der Flexibilitätsgrad des herzustellenden Überzugs, die Art der anderen Reaktanten und der Grad und die Geschwindigkeit der Lufthärtung genannt seien. Im allgemeinen sollte das trocknende Öl, auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des NCO-Präpolymeren eingesetzten Reaktanten bezogen, in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, üblicherweise von etwa 5 bis 40 Gew.-%, zugesetzt werden, wenn man mit der Masse einen an der Luft trocknenden Überzug herstellen will. Es wurde festgestellt, daß Öle enthaltende Polyurethane wegen ihres hydrophoben Verhaltens bisweilen eine etwas größere Menge von sauren Salzgruppen benötigen als vergleichbare Polyurethane, die frei von solchen Ölen sind.

Die Menge der im Präpolymeren enthaltenen Salzgruppen hängt vom gewünschten Produkt, der Menge von anderen löslich machenden Gruppen, vom Molekulargewicht des Produktes und von den anwesenden hydrophoben Gruppen ab.

Der Prozentsatz der im Präpolymeren enthaltenen Salzgruppen wird als das Salzgruppen-Äquivalenzgewicht bezeichnet werden. Es wird als das Gewicht des NCO-Präpolymeren pro Salzgruppe definiert und kann auf die Weise bestimmt werden, daß man das Gewicht des NCO-Präpolymeren in Gramm durch die Anzahl der im Präpolymeren vorhandenen Salzgruppen dividiert. Bei der Erfindung beträgt das Salzgruppen-Äquivalenzgewicht des NCO-Polymeren 200 bis 5000.

Man kann das Salzgruppen-Äquivalenzgewicht auf die Weise regelnd beeinflussen, daß man die Menge der in das Polymere einzuarbeitenden salzbildenden Gruppen in entsprechendem Maße bemißt und/oder den Grad der Salzbildung des die salzbildenden Gruppen enthaltenden Polymeren regelt. Jede dieser Methoden zur Regulierung des Salzgruppen-Äquivalenzgewichts hat sich als brauchbar erwiesen.

Geeignete einwertige Kationen, die als Gegenionen in Betracht kommen, sind schon genannt worden. Unter gewissen Umständen können aber potentiell auch mehrwertige Gegenionen gegenüber dem Präpolyme-

ren in wäßriger Dispersion auch einwertig sein. Eine Verbindung mit mehrwertigen Gegenionen, die sich gegenüber dem Polymeren wie einwertige Gegenionen verhalten, ist beispielsweise Äthylendiamin, das wegen seiner beiden Amingruppen potentiell ein zweiwertiges Gegenion hat. Wenn man es jedoch zur Neutralisierung eines Präpolymeren verwendet, das Carbonsäure enthält, ist es selbst schon protoniert, was den  $pK_a$ -Wert der zweiten Amingruppe beeinflußt und für eine weitere Protonierung der Verwendung einer stärkeren Säure als die Carboxylsäuregruppen des Präpolymeren erforderlich macht. Äthylendiamin verhält sich dem Carbonsäure enthaltenden Präpolymeren gegenüber folglich wie ein einwertiges Gegenion. Man kann ein normalerweise mehrwertiges Gegenion auch auf andere Weise und zwar dadurch zu einem einwertigen Gegenion machen, daß man den pH-Wert der Dispersion entsprechend einstellt oder daß man Gegenionen in großem Überschuß verwendet.

Für die Herstellung einer besonders feinverteilten, stabilen Dispersion hat das NCO-Gruppen enthaltende Präpolymere bevorzugt eine Viskosität von 100 bis 5000 cp. Präpolymere dieses Viskositätsbereichs sind leicht zu dispergieren und bedürfen dabei nur eines gelinden Rührens. Präpolymere mit Viskositäten von mehr als 10 000 cp sind schwer zu dispergieren, selbst wenn man Rührgeräte mit starken Scherkräften verwendet. Man erhält dabei sehr grobe und sedimentierende Dispersionen.

Die Menge des wäßrigen Mediums ist nach der Erfindung ein wichtiger Faktor bei der Herstellung der Dispersionen. Wenn man eine zu geringe Menge des wäßrigen Mediums verwendet, erhält man Gemische, die für eine bequeme Handhabung häufig zu dick sind, während andererseits Dispersionen, die zu stark verdünnt sind, wegen ihres großen Volumens ein wirtschaftliches Problem darstellen. Im allgemeinen verwendet man das wäßrige Medium in einer Menge von 15 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 20 bis 70 Gew.-% des Gesamtgewichts des Polymeren und des wäßrigen Mediums. Wasser ist ein notwendiger Bestandteil des wäßrigen Mediums. Es hat darin, auf das Gesamtgewicht des wäßrigen Mediums und des darin enthaltenen und einen Bestandteil des Mediums bildenden Lösungsmittels bezogen, einen Anteil von mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 45 Gew.-%.

Der Ausdruck »Dispersion« bezeichnet im Rahmen der Erfindung ein zweiphasiges, durchscheinendes, wäßriges Polyurethansystem, in dem das Polyurethan die dispergierte Phase bildet. In den meisten Fällen wird das Polyurethan dispergiert und dann mit Wasser zu einer einprozentigen Feststoffdispersion mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als  $10\ \mu$ , bevorzugt von weniger als  $5\ \mu$ , im günstigsten Fall von  $1\ \mu$  und weniger, verdünnt. Die Teilchengröße wird nach der Lichtdurchstrahlungsmethode bestimmt. Die Teilchen können kugelig oder länglich oder unter dem Mikroskop unsichtbar sein. Die Dispersionen sind im allgemeinen dann besonders stabil, wenn die Teilchengröße nicht über  $5\ \mu$  hinausgeht. Dispersionen mit einer kleinen Teilchengröße sind deshalb vorteilhaft, weil sie nicht sedimentieren und eine hohe Oberflächenenergie haben. Dies verleiht den Dispersionen ein hohes Koaleszenzvermögen und macht bei Überzügen überraschend kurze Trocknungszeiten möglich.

Jedoch können auch Dispersionen mit Teilchengrößen von mehr als  $5\ \mu$  hergestellt werden. Obwohl diese

letzteren Dispersionen absetzen, kann man aus ihnen durch Filtrieren lösungsmittelfreie, schmelzbare Produkte herstellen. Der Ausdruck »Dispersion« schließt ferner optisch klare homogene wäßrige Lösungen ein.

Üblicherweise wird der aus der Salzform des NCO-Präpolymeren hergestellten Dispersion eine aktive Wasserstoff enthaltende Verbindung, deren aktiver Wasserstoff mit NCO-Gruppen schneller reagiert als mit Wasser und die infolgedessen als »Kettenverlängerer« bezeichnet wird, rasch zugesetzt. Das Präpolymere reagiert mit einer vom Reaktionsgemisch abhängigen geringen Geschwindigkeit mit Wasser. Der Zeitraum zwischen der Zugabe des Präpolymeren zum Wasser und der Zugabe des Kettenverlängerers ist bestimmend für die Wassermenge, die mit dem Präpolymeren reagiert. Auch die Temperatur der Dispersion hat Einfluß auf den Reaktionsablauf. Änderungen in der Temperatur und Zeit führen zu Verschiedenheiten in den Produkten. Um reproduzierbare Ergebnisse zu gewährleisten, müssen die Zeit, die Temperatur und die Menge des Kettenverlängerers streng überwacht werden. Die Zeit und Temperatur sind bestimmend für die Art des Endproduktes. Kettenverlängerer bauen das Molekulargewicht des dispergierten Präpolymeren auf, wohingegen kettenabschließende Mittel mit den NCO-Gruppen reagieren und sie daran hindern, weiter mit dem Wasser zu reagieren und das entstandene Harz zu gelieren. Im Rahmen der Erfindung bezeichnet der Ausdruck »Kettenverlängerer« sowohl kettenverlängernde Mittel, die das Molekulargewicht aufbauen als auch kettenabschließende Mittel. Der Kettenverlängerer kann als eine aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung bezeichnet werden, die mindestens ein Wasserstoffatom hat, das mit NCO-Gruppen stärker reagiert als Wasser. Als Beispiele von geeigneten Kettenverlängerern seien Ammoniak, primäre und sekundäre organische Amine, bevorzugt Diamine, Hydrazin, substituierte Hydrazine, Umsetzungsprodukte des Hydrazins und bestimmte organische Polyole genannt. Man verwendet vorzugsweise wasserlösliche Kettenverlängerer. Jedoch können auch in Wasser dispergierbare Verbindungen verwendet werden. Man bevorzugt wasserlösliche Kettenverlängerer, weil ein solcher die Dispergierbarkeit des polymeren Endprodukts in Wasser erhöht, wenn das Präpolymere nur marginal dispergierbar ist. Bevorzugt verwendet man häufig organische Diamine als Kettenverlängerer, weil sie in der Regel das höchste Molekulargewicht aufbauen, ohne das Harz zu gelieren. Voraussetzung hierbei ist jedoch, daß das Verhältnis der Aminogruppen zu den Isocyanatgruppen zweckentsprechend gewählt und überwacht wird. Die Menge des Kettenverlängerers wird von seiner Funktionalität, vom NCO-Gehalt des Präpolymeren und von der Dauer der Reaktion bestimmt.

Bei der Erfindung sollte das Verhältnis der aktiven Wasserstoffatome im Kettenverlängerer zu den NCO-Gruppen im Präpolymeren in der Regel geringer als 2:1 sein und vorzugsweise im Bereich von 1,0:1 bis 1,75:1 liegen.

Besonders erwähnt werden müssen solche Kettenverlängerer, die zusätzlich funktionale Gruppen in das Gefüge des polymeren Endproduktes einführen und dieses reaktionsfähiger mit Materialien wie Härtern und dergleichen machen. Als Beispiele hierfür seien Alkanolamine, wie N-Aminoäthyläthanolamine, Äthanolamin und Diäthanolamin, genannt. Verbindungen dieser Art führen eine Hydroxylfunktionalität in das

polymere Endprodukt ein. Andere Verbindungen, wie ebenfalls eine Funktionalität in das polymere Endprodukt einführen, sind Carbonsäuregruppen enthaltende Amine, beispielsweise Lysin, Lysinhydrochlorid und Glutaminsäure. Man kann Carbonsäuregruppen enthaltende Kettenverlängerer auch bei sauren Salzen enthaltenden Präpolymeren verwenden, die nur marginal dispergierbar sind. Der Carbonsäuregruppen enthaltende Kettenverlängerer könnte in diesem Fall neutralisiert werden und würde, wenn er zur Verlängerung der Kette des Voraddukts verwendet würde, die Dispergierbarkeit des polymeren Endproduktes erhöhen.

Als weitere Beispiele von Verbindungen, die als Kettenverlängerer geeignet sind, seien Äthylendiamin, Butylendiamin, Tolylendiamin, 3,3'-Dichlorbenziden, Hydrazin, substituierte Hydrazine, wie Dimethylhydrazin, 1,6-Hexamethylen-bis-hydrazin und Carbohydrazid, Hydrazide von Dicarbonsäuren und Sulfonsäuren, wie Adipinsäuremonohydrazid, Adipinsäuredihydrazid und isophthalsäuredihydrazid, sowie Hydrazide, hergestellt durch die Umsetzung von Laktone mit Hydrazin, beispielsweise gamma-Hydroxybutyrylhydrazid und Bis-semi-carbazid, genannt.

Die wäßrige Dispersion des kettenverlängerenden Polyurethans sollte eine Viskosität von etwa 10 bis 50 000, bevorzugt von 20 bis 20 000 cp bei 50°C oder darunter haben, damit sie sich leicht handhaben läßt. Ferner sollte sie einen Feststoffgehalt von etwa 20 bis 80% haben. Die Dispersion sollte stabil und kann bei kugelförmiger oder länglicher Teilchenform eine Teilchengröße von weniger als 5 µ, bevorzugt weniger als 1 µ. Das dispergierte kettenverlängerte Harz muß ungeliegt sein und eine innere Viskosität von weniger als 2,0 dl/g, bevorzugt von etwa 0,1 bis 1,5 dl/g haben. Man bestimmt die innere Viskosität an der sauren Form des Polymeren, nicht am sauren Salz.

Man kann der Dispersion Härter oder Vernetzungsmittel zusetzen. Diese Mittel bewirken eine chemische Vernetzung, nachdem ein Film, entsprechend dem verwendeten Beschichtungsverfahren, bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur aufgetragen worden ist. Zur Herstellung besserer Produkte kann das Vernetzungsmittel zusammen mit niedrig-molekularen und hoch-molekularen Stoffen verwendet werden. Geeignete Härter sind beispielsweise Aminoplastharze, Formaldehyd, Phenolharze, Alkoxysilane, organische Polyisocyanate unter Einschuß freier und blockierter Isocyanate sowie Epoxygruppen enthaltende organische Verbindungen. Wasserlösliche Vernetzungsmittel, wie die Aminoplaste, Formaldehyd und die Phenolharze werden der fertigen Dispersion einfach zugesetzt. Hydrophobe Stoffe, beispielsweise bestimmte organische Isocyanate und bestimmte Epoxygruppen enthaltende organische Verbindungen, werden dagegen bevorzugt zuvor in einem wasserfreundlichen Lösungsmittel gelöst oder emulgiert. Die letzteren müssen mit dem wäßrigen Polyurethan verträglich sein und dürfen sich beim Mischen nicht in zwei Schichten trennen.

Bei den vorgenannten Härtern handelt es sich um »externe«, das heißt zugesetzte Härter, die die eine Komponente in einem Zweikomponentensystem bilden, in dem das kettenverlängerte Polymere die andere Komponente ist. Diese aus zwei Komponenten bestehenden Systeme treten in Abhängigkeit von der Reaktionsfähigkeit des Härters bei Raumtemperatur in der Form von Einpack- oder Zweipacksystemen, das heißt, in gemischter oder ungemischter Form, auf.

Beispielsweise können Aminoplasthärter, die in der Regel bei Raumtemperatur nicht reagieren, mit der Polyurethandispersion nach der Erfindung zu einem stabilen Einpacksystem gemischt werden. Andererseits müssen bestimmte Epoxygruppen enthaltende Härter und alle freie NCO-Gruppen enthaltende Härter wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit bei Raumtemperatur mit den Polyurethandispersionen nach der Erfindung in einem Zweipacksystem verwendet werden.

Außer einem Zweikomponentensystem kann man auch ein Einkomponentensystem verwenden, in dem der Härter Teil des kettenverlängerten Polymeren ist. Bei einem Einkomponentensystem werden Härter entweder in der Präpolymerenstufe oder in der Kettenverlängerungsstufe durch den Zusatz von aktiven Wasserstoff enthaltenden Mitteln, die auch harzhärtende Gruppen enthalten, in das Polymerenmolekül als innere Härter eingebaut. Diese Gruppen sind in der Regel latente Härter und werden beispielsweise durch Wärme, UV-Licht, Elektronenstrahlung und Mikrowellenstrahlung aktiviert. Für Überzüge aus den wäßrigen Dispersionen nach der Erfindung ist eine Härtung mit Mikrowellenstrahlung besonders geeignet, weil sowohl Wasser als auch die polare Beschaffenheit des Polymeren die Aufnahmefähigkeit für die Strahlung erhöhen. Dies ist besonders wirksam beim Härten von Überzügen, die auf nicht-absorbierenden Substraten, beispielsweise auf Glasflaschen aufgetragen sind.

Bevorzugte, in das Molekül des Präpolymeren eingebaute härtende Gruppen sind N-Alkoxy-methyl-ester, blockierte Isocyanatreste, Alkoxy-silanreste und/oder Reste mit äthylenischer Doppelbindung. Spezifische Beispiele von kettenverlängerten Polyurethanen mit härtenden Gruppen sind Hydroxylgruppen enthaltende Acrylpolymeren, die zum Teil aus N-Alkoxy-methylacrylamiden und/oder äthylenisch ungesättigten blockierten Isocyanaten hergestellt sind. Andere Beispiele sind die Umsetzungsprodukte von aktiven Wasserstoff enthaltenden Alkoxy-silanen, beispielsweise N-(2-Aminoäthyl)-3-aminopropyltriäthoxysilan.

Die kettenverlängerten Polyurethane mit an der C-Kette hängenden oder inneren äthylenisch ungesättigten Gruppen können auf die Weise gehärtet werden, daß man sie mit UV-Licht bestrahlt und/oder mit freien radikalischen Initiatoren, wie Benzoylperoxid, umsetzt. Als Beispiele von an der C-Kette hängenden äthylenisch ungesättigten Gruppen seien Acrylate, Methacrylate und Allylverbindungen genannt. Man arbeitet diese Gruppen üblicherweise auf die Weise in das Polymere ein, daß man dieses mit Verbindungen reagieren läßt, die mit NCO-Gruppen reagieren, beispielsweise mit N-tert.-Butylaminoäthylmethacrylat, Hydroxyäthylacrylat und Diallylamin. Als Beispiele von äthylenisch ungesättigten inneren Gruppen seien Polyesterpolyole genannt, in denen Maleinsäureanhydrid einen Teil oder die Gesamtheit des sauren Restes bildet. Man kann diese Verbindungen durch Mikrowellenstrahlung und durch Wärme härten. Man kann auch durch eine Infrarotstrahlung oder Mikrowellenstrahlung zunächst Wasser entfernen und dann mit UV-Licht oder durch Elektronenstrahlung härten. Man kann das Härten in An- und Abwesenheit von anderen Vinylmonomeren, wie Hydroxyäthylacrylat oder Äthylenglycoldiacrylat, und in An- und Abwesenheit von Polymercaptanen, wie Dithioäthylenglycol, durchführen.

Die Menge des Härters hängt in erster Linie von dem dem gehärteten Film zu verleihenden Eigenschaften ab. Im allgemeinen sollten auf das Gesamtgewicht des

Polymären und Härters bezogen, mindestens etwa 1 Gew.-%, bevorzugt etwa 5 bis 75 Gew.-%, eines Härters verwendet werden.

Die Bedingungen, unter denen die Härtung vorgenommen wird, können, vor allem in Hinblick auf den Härter selber und die Komponenten der zu härtenden Masse, in weiten Grenzen schwanken. Bei Hitzehärtungen können Katalysatoren verwendet werden, die das Härten bei niedrigen Temperaturen gestatten und die Härtezeit abkürzen. Allgemein gesprochen, kommen für das Härten Zeiten zwischen einer Minute und mehreren Stunden und Temperaturen zwischen 23°C (Raumtemperatur) und 300°C in Frage.

Außer den genannten Komponenten können die erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen nach Wunsch und Bedarf noch andere Stoffe enthalten, beispielsweise Pigmente, wie sie üblicherweise in Überzügen verwendet werden. Ferner können auch Füllstoffe, Weichmacher, Antioxidantien, Mittel zum Einstellen der Viskosität, oberflächenaktive Mittel und andere einschlägig bekannte Mittel verwendet werden. Obwohl die Produkte nach der Erfindung ohne die Zuhilfenahme von gebräuchlichen oberflächenaktiven Mitteln und emulgierenden Mitteln dispergiert werden können, kann es in bestimmten Fällen erwünscht sein, ein oberflächenaktives oder ein emulgierendes Mittel zuzugeben, um die Eigenschaften der erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen zu beeinflussen.

Man kann die erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen nach bekannten Arbeitsweisen als Überzüge auftragen, beispielsweise durch Aufbürsten, durch Eintauchen, durch Flutlackierung, durch elektrisches Ablagern oder durch elektrostatisches Aufsprühen. In den meisten Fällen jedoch trägt man sie durch Aufspritzen mit Luftpistolen auf.

Man arbeitet dabei nach üblichen Sprühverfahren und verwendet die üblichen Geräte und Einrichtungen. Man kann mit den erfindungsgemäß verwendeten Produkten praktisch jede Art von Unterlagen beschichten, wie Holz, Metalle, Glas, Gewebe, Kunststoffe und Schaumstoffe. Man kann sie ferner auf Grundierungen mannigfacher Art aufbringen.

#### Beispiel 1

Man stellt einen Polyurethanharnstofflack auf die folgende Weise her:

Zunächst stellt man aus  $\epsilon$ -Caprolacton durch Ringöffnung mit Dimethylolpropionsäure ein Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol dadurch her, daß man 1206 Gewichtsteile Dimethylolpropionsäure und 10 260 Gewichtsteile  $\epsilon$ -Caprolacton in einen geeigneten Reaktionsbehälter gibt und das Gemisch erhitzt, indem man die Temperatur in einem Zeitraum von 40 Minuten auf 160°C ansteigen läßt, wonach man das Reaktionsgemisch kühlt, um ein weiteres Ansteigen der Temperatur zu verhindern. Man hält die Temperatur danach zwei Stunden lang bei 158 bis 160°C. Das erhaltene Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol hat die Säurezahl 41,9 und die Hydroxylzahl 87,5.

Man setzt das Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol mit Neopentylglycol und 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) auf die folgende Weise zu einem NCO-Gruppen enthaltenden Präpolymeren um: Man beschickt einen geeigneten Reaktionsbehälter mit 1025 Gewichtsteile des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diols, 21 Gewichtsteile Neopentylglycol, 346 Gewichtsteile 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), 7 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat als Katalysator und 344 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon als Lösungs-

mittel, erhitzt das Reaktionsgemisch unter Stickstoff auf 83°C, hält es 4 1/2 Stunden bei dieser Temperatur und kühlt es dann auf Raumtemperatur ab. Das erhaltene Produkt hat eine NCO-Äquivalenz von 2090 und enthält 80,9 Gewichtsteile Gesamtfeststoffe.

Man behandelt das Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltende Polymere dann wie folgt weiter: Man setzt 105 Gewichtsteile des Polymeren unter Rühren 6,7 Gewichtsteile Triäthylendiamin zur Neutralisation der Carbonsäuregruppen zu, die theoretisch hundertprozentig erreicht wird und dispergiert das neutralisierte Voraddukt, indem man ihm 115 Gewichtsteile deionisiertes Wasser langsam unter Rühren zusetzt. Die Dispersion ist hochviskos. In das Reaktionsprodukt gibt man langsam 4,2 Gewichtsteile 1,8-Menthandiamin, einen in Wasser dispergierbaren Kettenverlängerer, hinein und verdünnt es dann mit 140 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser.

Das erhaltene kettenverlängerte Polyurethanharzstoffharz ist ein nicht-geliertes Produkt, was sich an seiner Löslichkeit in 50°C warmem N-Methylpyrrolidon zeigt. Das Harz ist nach einer IR-spektroskopischen Bestimmung drei von NCO-Gruppen und bildet in der wäßrigen Phase eine thixotropische Dispersion.

#### Beispiel 2

Man stellt einen Polyurethanharzstofflack auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise her, mit dem Unterschied, daß man statt des 1,8-Menthandiamins 1,45 Gewichtsteile einer 85%igen wäßrigen Lösung von Hydrazinhydrat als wasserlöslichen Kettenverlängerer verwendet. Der erhaltene Polyurethanharzstoff ist ungeliert und nach einer IR-spektroskopischen Bestimmung praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen. Das Produkt bildet eine thixotropische Dispersion.

#### Beispiel 3

Man stellt auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise eine wäßrige Dispersion eines Polyurethanlackes her, wobei man statt des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diols als Polyesterdiol Poly(1,4-butandioladipat) mit einem Molekulargewicht von 1000 verwendet. Das Reaktionsgemisch setzt sich im einzelnen zusammen aus 700 Gewichtsteilen Poly(1,4-butandioladipat), 47 Gewichtsteile Dimethylpropionsäure, 15 Gewichtsteile Neopentylglycol, 550 Gewichtsteile 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat), 0,7 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat als Katalysator und 329 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel. Das erhaltene NCO-Gruppen enthaltende Voraddukt enthält 80,3 Gew.-% Gesamtfeststoffe und hat eine NCO-Äquivalenz von 1050.

Man behandelt das Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltende Voraddukt dann wie im Beispiel 1 beschrieben, d. h. man neutralisiert 105 Gewichtsteile des Voraddukts mit 5,0 Gewichtsteile Triäthylendiamin, wobei man theoretisch eine hundertprozentige Neutralisation erreicht, dispergiert das Voraddukt in 85 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser und setzt dem dispergierten Voraddukt zur Verlängerung seiner Kette 8,25 Gewichtsteile 1,8-Menthandiamin zu. Man erhält einen von NCO-Gruppen freien nicht-gelierten Poly(urethanharzstoff) in Form einer thixotropischen Dispersion, in der das Harz ausgezeichnet dispergiert ist.

#### Beispiel 4

Man stellt nach Beispiel 3 aus 300 Gewichtsteilen Poly(1,4-butandioladipat), 40 Gewichtsteilen Dimethy-

lpropionsäure, 25 Gewichtsteile Neopentylglycol, 315 Gewichtsteile 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat), 0,3 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat als Katalysator und 292 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel eine wäßrige Lösung eines Polyurethanharzstofflackes her. Die Lösung des Präpolymeren enthält 69,3 Gew.-% Gesamtfeststoffe und hat eine NCO-Äquivalenz von 1380.

Wie im Beispiel 3 beschrieben, wird das Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltende Präpolymere neutralisiert, dispergiert und einer kettenverlängernden Behandlung unterworfen, wobei nicht wie in Beispiel 3 eine hundertprozentige, sondern nur eine achtzigprozentige theoretische Neutralisation erreicht wird. Man führt die Neutralisation auf die Weise durch, daß man 94,5 Gewichtsteile des NCO-Gruppen enthaltenden Voraddukts mit einer COOH-Äquivalenz von 3240 mit 2,6 Gewichtsteilen Triäthylendiamin behandelt. Man dispergiert das neutralisierte Produkt in 85 Gewichtsteilen Wasser zu einer leicht wolkigen, fließfähigen Flüssigkeit und verlängert seine Kette, indem man 5,9 Gewichtsteile 1,8-Menthandiamin in einem Zeitraum von 3 Minuten tropfenweise zugebt. Man erhält den ungelierten, von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen praktisch freien Poly(urethanharzstoff) als eine hochviskose, jedoch gut fließfähige stabile Dispersion von gebrochen weißer Farbe.

#### Beispiel 5

Man stellt einen Polyurethanharzstofflack auf die im Beispiel 4 beschriebene Weise her, neutralisiert das Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltende Voraddukt mit Triäthylendiamin auf hundert Prozent der theoretischen Neutralisation und verwendet Hydrazinhydrat als Kettenverlängerer. Man verfährt hierbei wie folgt: Man gibt zu 94,5 Gewichtsteilen des in einem Reaktionsgefäß auf 60°C erwärmten Voraddukts 3,3 Gewichtsteile Triäthylendiamin zu dessen Neutralisation zu, dispergiert das neutralisierte Voraddukt mit 174 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser und setzt dem dispergierten Voraddukt 2,06 Gewichtsteile Hydrazinhydrat als Kettenverlängerer zu. Der erhaltene Poly(urethanharzstoff) ist ungeliert und praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen. Er bildet eine leicht wolkige und sehr fließfähige Dispersion. Die Harzdispersion enthält 25% Gesamtfeststoffe und hat eine Brookfield-Viskosität von 35 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute.

#### Beispiel 6

Man stellt einen Polyurethanharzstofflack nach Beispiel 5 her, führt die Dispergierung und anschließende Neutralisierung des Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voraddukts nicht wie in Beispiel 5 auf die Weise durch, daß man dem Aminsäuresalz des Voraddukts Wasser zusetzt, sondern auf die Weise, daß man das Voraddukt in eine Wasser-Amin-Lösung hineingibt. Man verfährt hierbei wie folgt:

Man füllt in ein geeignetes Reaktionsgefäß 66,2 Gewichtsteile Triäthylendiamin und 2130 Gewichtsteile deionisiertes Wasser ein, rührt, bis sich eine Lösung gebildet hat, setzt der Lösung 1870 Gewichtsteile des Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voraddukts nach Beispiel 5 zu, wobei die entstehende Dispersion in den Grenzen der theoretischen Neutralisation hundertprozentig neutralisiert wird. Das Voraddukt hat bei seiner Zugabe zu der Aminlösung eine

Temperatur von 90°C; diese hat dabei eine Temperatur von 24°C. Die Zugabe ist nach 5 Minuten beendet. Während der Zugabe bleibt das Voraddukt in dem Amin-Wasser-Gemisch sehr gut fließbar. Der neutralisierten Dispersion des Voradduktes setzt man ein Gemisch aus 42,3 Gewichtsteilen einer 85%igen Lösung von Hydrazinhydrat als Kettenverlängerer und 42 Gewichtsteile deionisiertes Wasser zu. Bei Beginn der Zugabe hat die neutralisierte Dispersion des Voradduktes eine Temperatur von 45°C. Nach der Zugabe des Kettenverlängerers ist die Temperatur auf 53°C angestiegen. Die Zugabe ist nach etwa 5 Minuten beendet. Man kühlt das Reaktionsgemisch und filtriert es durch ein Grobfilter, wobei keine Harzteilechen abfiltriert werden. Man erhält eine stabile Polyurethanharzdispersion, die 33,6% Gesamtfeststoffe enthält und eine Brookfield-Viskosität von 102 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute hat. Das Polyurethanharz ist ungeliert und praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen. Man trägt die Dispersion mit einem Ziehgerät als einen 0,0762 mm starken Film auf eine Polypropylenfolie auf und härtet den Überzug 20 Minuten bei 104°C. Die Überzüge haben eine Zerreißfestigkeit von 422 kg/cm<sup>2</sup> und eine Reißdehnung von 380%.

#### Beispiel 7

Man stellt auf die im Beispiel 6 beschriebene Weise einen Polyurethanharzstofflack her, verwendet jedoch statt des Hydrazinhydrats Lysinhydrochlorid als Kettenverlängerer. Man verfährt hierbei wie folgt:

Zu einer Lösung von 10,4 Gewichtsteilen Triäthylendiamin in 295 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser gibt man 260 Gewichtsteile des Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes nach Beispiel 6. Das Voraddukt hat bei der Zugabe eine Temperatur von 50°C, die Aminlösung eine Temperatur von 25°C. Die Zugabe ist nach etwa 3 Minuten beendet. Man erhält eine klare, theoretisch hundertprozentig neutralisierte Dispersion. Man erwärmt das Reaktionsgemisch in etwa 10 Minuten auf 46°C, setzt das Erwärmen danach nicht fort und setzt ein Gemisch von 91 Gewichtsteilen Lysinhydrochlorid und 260 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser zu. Die Zugabe ist nach etwa 5 Minuten beendet. Die erhaltene kettenverlängerte Polyurethanharzdispersion ist leicht wolkig. Sie hat den pH-Wert 6,9. Durch die Zugabe von 5,7 g Triäthylendiamin erhöht man ihren pH-Wert auf 8,0. Die stabile Dispersion enthält 31,9% Gesamtfeststoffe und hat eine Brookfield-Viskosität von 44 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das kettenverlängerte Harz ist ungeliert und praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen.

#### Beispiel 8

Man dispergiert und neutralisiert 800 Gewichtsteile des Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes nach Beispiel 3 in einem Gemisch aus 30 Gewichtsteilen Triäthylendiamin, 884 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser und 68,4 Gewichtsteilen Diäthanolamin. Das Diäthanolamin schließt die Kette des Voradduktes ab und führt in dieses Hydroxylgruppen ein, die für die Reaktion mit Härtern frei sind.

Die erhaltene Dispersion ist stabil, enthält 38,5 Gewichtsteile Gesamtfeststoffe und hat den pH-Wert 8,40 und eine Brookfield-Viskosität von 1080 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das Harz ist ungeliert und praktisch frei von NCO-Gruppen. Es hat die Säurezahl

152. Man stellt aus dem Poly(urethanharzstoff) mit 25 Gewichtsteilen eines im Handel unter der Bezeichnung MM83 erhältlichen Aminoplastharzes (eines von Rohm und Haas aus methyliertem Melamin und Formaldehyd hergestellten Kondensationsproduktes) ein Gemisch her. Überzüge, die aus diesem Gemisch hergestellt werden, sind nach einer Härtung von 30 Minuten bei 121°C hart, glänzend, beständig gegen Lösungsmittel und schlagfest.

#### Beispiel 9

Man stellt aus 1400 Gewichtsteilen Poly(1,4-butanedioldipat), 187,6 Gewichtsteilen Dimethylolpropionsäure, 116,5 Gewichtsteilen Neopentylglycol, 882 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon und 974,4 Gewichtsteilen Toluoldiisocyanat ein Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt auf die Weise her, daß man das Toluoldiisocyanat dem Gemisch der anderen Komponenten bei einer Temperatur von 40°C unter Stickstoff zusetzt. Man kühlt, um die Temperatur während der Zugabe unter 70°C zu halten. Wenn die Zugabe des Toluoldiisocyanats beendet ist, erwärmt man das Gemisch auf 90°C und hält es 2 1/2 Stunden bei dieser Temperatur. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur ab.

Man gibt 1780 Gewichtsteile, des wie beschrieben hergestellten, Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes bei einer Temperatur von 92°C zu einem Gemisch von 62,4 Gewichtsteilen Dimethyläthanolamin, 1865 Gewichtsteilen entionisiertem Wasser und 50,4 Gewichtsteile Äthylendiamin und führt so die Dispergierung, Neutralisierung und die Kettenverlängerung des Voradduktes in einem Arbeitsgang durch. Die erhaltene Dispersion ist hochviskos und in Anwesenheit von nur wenigen Harzpartikeln nur leicht wolkig. Nach einer weiteren Verdünnung der Dispersion mit 650 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser enthält die Lösung 33,5% Gesamtfeststoffe. Die Dispersion hat den pH-Wert 9,5 und eine Brookfield-Viskosität von 200 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Man erhält aus dem Poly(urethanharzstoff) nach dem Trocknen harte Überzüge mit einer Reißdehnung von mehr als 300%.

#### Beispiel 10

Man erwärmt 246 Gewichtsteile des nach Beispiel 3 hergestellten, Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes auf 85°C und gibt es in einen ausgekleideten Farbkanister, der ein Gemisch aus 4,5 Gewichtsteilen 29,8% Ammoniak enthaltenden Ammoniumhydroxid, das ausreicht, eine 95%ige theoretische Neutralisation zu bewirken, 22,3 Gew.-% deionisiertem und 5 Gewichtsteile einer 85gew.-%igen wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat, enthält. Beim Zusetzen des Voradduktes erhöht sich die Viskosität des Gemisches rasch. Um die Viskosität herabzusetzen, setzt man weitere 120 Gewichtsteile deionisiertes Wasser zu. Das feindispergierte Harz hat den pH-Wert 7,8 und enthält 31 Gew.-% Gesamtfeststoffe. Die Dispersion ist stabil und hat eine Brookfield-Viskosität von 1520 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das Harz ist ungeliert und praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen.

#### Beispiel 11

Man stellt einen Polyurethanharzstofflack nach Beispiel 10 her, mit dem Unterschied, daß man Lithiumhydroxid zum Neutralisieren des Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes



verwendet. Man neutralisiert auf die Weise, daß man 126 Gewichtsteile des Voradduktes auf 93°C erhitzt und es einer Lösung von 1,4 Gewichtsteilen Lithiumhydroxid, das ausreicht, eine 95%ige theoretische Neutralisation zu bewirken, in 140,5 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser zumischt. Das dispergierte und neutralisierte Harz ist gut fließfähig und klar. Zur Kettenverlängerung der Harzes setzt man der neutralisierten Dispersion des Voradduktes 2,9 Gewichtsteile einer 85gew.-%igen wäßrigen Lösung von Hydrazinhydrat und 3,0 Gewichtsteile deionisiertes Wasser tropfenweise zu. Die Dispersion bleibt fließfähig und ist praktisch klar. Sie ist stabil, enthält 33,3 Gewichtsprozent Gesamtfeststoffe, hat den pH-Wert 8,15 und eine Brookfield-Viskosität von 680 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das Polyurethanharz ist ungeliegt und praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen. Man erhält aus dem Harz beim Auftragen und Trocknen bei Raumtemperatur hochflexible und zähe Überzüge.

#### Beispiel 12

Man stellt aus 98 Gewichtsteilen Poly(oxytetramethylen)-glycol; 23,4 Gewichtsteilen Dimethylpropionsäure; 8,3 Gewichtsteilen Neopentylglycol; 69,6 Gewichtsteilen Toluoldiisocyanat und 64 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon auf die folgende Weise ein Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt her:

Man gibt die Reaktanten unter Rühren in einen Glasreaktor. Ihre Umsetzung läuft unter starker Wärmeentwicklung ab. Man läßt das Umsetzungsgemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur stehen und stellt es dann anderthalb Stunden bei 93°C in einen Ofen.

Man füllt in einen als zweiten Reaktor verwendeten ausgekleideten Farbkanister eine Lösung von 11,2 Gewichtsteilen Triäthylendiamin in 232 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser und eine zweite Lösung von 7,05 Gewichtsteilen einer 85%igen Hydrazinhydratlösung in 7 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser ein.

Man nimmt das Voraddukt aus dem Ofen heraus und gibt es langsam unter Rühren in den die Triäthylendiaminlösung und die Hydrazinhydratlösung enthaltenden zweiten Reaktor hinein. Hierbei steigt die Viskosität des Harzes stark an. Um die Viskosität zu senken, setzt man 100 Gewichtsteile Wasser zu. Man erhält eine stabile und klare Dispersion, die 33,5% Gesamtfeststoffe enthält.

Die Dispersion hat den pH-Wert 8,0 und eine Viskosität von 230 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das Harz ist ungeliegt und enthält praktisch keine nicht-umgesetzten NCO-Gruppen.

#### Beispiel 13

Man stellt aus 1000 Gewichtsteilen Poly(1,4-butanedioldipat), 402 Gewichtsteilen Dimethylolpropionsäure, 1360 Gewichtsteilen 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), 1,38 Gewichtsteilen Dibutylzinndilaurat und 920 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon auf die folgende Weise ein Voraddukt mit hoher Säurezahl her:

Man erwärmt die Reaktanten in einem Glasreaktor unter Stickstoff auf 90°C, hält 3 Stunden bei dieser Temperatur und kühlt das Reaktionsgemisch dann auf Raumtemperatur ab.

Man gibt in ein zweites Reaktionsgefäß 112 Gewichtsteile Triäthylendiamin und 1495 Gewichtsteile deionisiertes Wasser, stellt aus beiden durch Rühren

eine Lösung her und läßt in diese Lösung 1535 Gewichtsteile des Carbonsäuregruppen enthaltenden Voradduktes bei 90°C langsam einfließen, wodurch eine neutralisierte Dispersion des Harzes entsteht. Die Dispersion ist niedrigviskos und sehr klar. Zur Verlängerung der Kette des Harzes setzt man der Dispersion eine Lösung von 29,4 Gewichtsteilen einer 83%igen wäßrigen Lösung von Hydrazinhydrat und weitere 30 Gewichtsteile deionisiertes Wasser zu. Wenn sich die Viskosität des Harzes erhöht, gibt man weitere 460 Gewichtsteile deionisiertes Wasser zu. Die Viskosität des Harzes ist hoch und das Harz klar. Die Dispersion enthält 31,1% Gesamtfeststoffe, hat den pH-Wert 7,6, eine Brookfield-Viskosität von 20 000 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute und die Säurezahl 17,7. Das Harz ist ungeliegt und praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen.

Man erwärmt 1000 Gewichtsteile der Dispersion auf 60°C und gibt dann 7,2 Gewichtsteile N-Hydroxyäthyläthylenimin in sie hinein. Man hält die Temperatur zwei Stunden bei 60°C und kühlt das Reaktionsgemisch dann langsam auf Raumtemperatur ab.

Durch die Modifizierung mit N-Hydroxyäthyläthylenimin sollen die Klebeeigenschaften der Dispersion und die Dispergierbarkeit des Pigmentes verbessert werden. Die erhaltene Dispersion enthält 33,4% Gesamtfeststoffe und hat den pH-Wert 8,2 und eine Brookfield-Viskosität von 22 800 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute.

#### Beispiel 14

Man stellt ein Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt auf die Weise her, daß man 704 Gewichtsteile Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol mit dem Molekulargewicht 704; 524 Gewichtsteile 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat); 0,6 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat und 410 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon in einem Glasreaktor drei Stunden auf 90°C erwärmt.

Man gibt 164 Gewichtsteile des erhaltenen Voradduktes mit 76 Gewichtsteilen eines nachstehend näher beschriebenen Hydroxylgruppen enthaltenden acrylischen Polyols und 52,4 Gewichtsteilen 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) zusammen.

Man stellt das für das Voraddukt verwendete Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol wie in Beispiel 1 beschrieben dadurch her, durch Ringöffnung des  $\epsilon$ -Caprolactons mit in einem molaren Verhältnis von 1:5 angewandter Dimethylolpropionsäure her.

Man stellt das acrylische Polyol auf die Weise her, daß man ein Gemisch von 120 Gewichtsteilen Acrylsäure, 40 Gewichtsteilen Hydroxyäthylacrylat, 1840 Gewichtsteilen Äthylacrylat, 12 Gewichtsteilen Azo-bis-isobutyronitril und 200 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon langsam unter Stickstoff 600 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon in einem geeigneten Reaktionsgefäß zusetzt. Das Einleiten des Gemisches ist nach drei Stunden beendet. Danach gibt man bei einer Temperatur von 120°C ein Gemisch von 60 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon und 3 Gewichtsteilen Azo-bis-isobutyronitril und dann noch 3,6 Gewichtsteile Bis-peroxyisopropylcarbonat zu. Man kühlt das Reaktionsgemisch dann auf Raumtemperatur ab. Das erhaltene acrylische Polyol enthält 69,4% Gesamtfeststoffe und hat die Säurezahl 32,1 und die Hydroxylzahl 8,4.

Man gibt das Carbonsäuregruppen enthaltende Voraddukt in einen ausgekleideten Farbkanister, der eine wäßrige Lösung von 12,5 Gewichtsteile Triäthylen-

diamin, das für eine 80%ige theoretische Neutralisation ausreicht, 14,6 Gewichtsteile einer 85%igen wäßrigen Lösung von Hydrazinhydrat und 340 Gewichtsteile deionisiertes Wasser enthält. Das Voraddukt dispergiert und die Viskosität steigt in dem Maß an, in dem es zugesetzt wird. Um sie zu senken, gibt man weitere 150 Gewichtsteile entionisiertes Wasser zu. Die erhaltene Dispersion hat eine gebrochen weiße Farbe.

Man bringt aus der Dispersion mit einem Ziehgerät einen 0,0762 mm starken Überzug auf eine Stahlplatte auf und härtet den Überzug 20 Minuten bei 93°C. Er hat die Sward-Härte 32 und dabei eine gute Beständigkeit gegen Aceton.

Man setzt 40 g einer Dispersion 1,3 Gewichtsteile eines Melamin-Formaldehyd-Harzes als Härter zu, bringt das mit dem Härter versetzte Harz auf eine Stahlplatte auf, stellt mit einem Ziehgerät einen 0,0762 mm starken Überzug her und härtet den Überzug 30 Minuten bei 80°C. Er hat eine gute Beständigkeit gegen Aceton und die Sward-Härte 22.

#### Beispiel 15

Man stellt aus 256 Gewichtsteilen Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-diol, 110 Gewichtsteilen Fettsäureester des Pentaerithrits, 174 Gewichtsteile 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat), 0,27 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat und 180 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon ein Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt her.

Man stellt das für das Voraddukt verwendete Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol wie im Beispiel 1 beschrieben durch Ringöffnung von  $\epsilon$ -Caprolacton mit in einem molaren Verhältnis von 1 : 10 angewandten Dimethylolpropionsäure her.

Man stellt den Fettsäureester auf die Weise her, daß man 717 Gewichtsteile Pentaerithrit, 2695 Gewichtsteile Safforffettsäure und 122 Gewichtsteile Xylol in einen 5-Liter-Kolben gibt und unter Rückfluß kocht, bis eine Säurezahl von weniger als 5 erreicht ist.

Zur Herstellung des Voradduktes erwärmt man das eingangs des Beispiels genannte Gemisch etwa 3 1/2 Stunden unter Stickstoff auf 90°C.

Man gibt 360 Gewichtsteile des Voradduktes in einen ausgekleideten Farbkanister, der eine Lösung von 7,8 Gewichtsteilen Triäthylendiamin in 410 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser enthält. Die genannte Triäthylendiaminmenge reicht für 70% der theoretischen Neutralisation aus. Das Harz dispergiert und die Viskosität steigt in dem Maße an, in dem das Harz zugesetzt wird. Um sie zu senken, gibt man weitere 100 Gewichtsteile Wasser zu. Die erhaltene Dispersion ist leicht wolkig.

Man setzt der Dispersion 7,5 Gewichtsteile einer 85%igen wäßrigen Lösung von Hydrazinhydrat und außerdem 7,5 Gewichtsteile deionisiertes Wasser tropfenweise zu. Bei der Zugabe des Hydrazinhydrats nimmt die Viskosität ab und beginnt dann zu steigen. Man setzt 50 Gewichtsteile Wasser zu, um die Viskosität herabzusetzen. Die erhaltene Dispersion enthält 30% Gesamtfeststoffe und hat eine Brookfield-Viskosität von 3850 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute und den pH-Wert 7,9. Das Harz ist ungeliert und frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen.

Man wiederholt das Dispergieren und Neutralisieren nach der beschriebenen Arbeitsweise, verwendet aber nur 4,5 Gewichtsteile Triäthylendiamin, was für eine 40%ige Neutralisation ausreicht. Die erhaltene Disper-

sion hat eine viel niedrigere Viskosität, nämlich eine Brookfield-Viskosität von 130 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das Harz enthält 34,5% Gesamtfeststoffe, erweist sich als stabil und hat eine gebrochen weiße Farbe. Die Dispersion hat den pH-Wert 7,8.

#### Beispiel 16

Man stellt einen selbsthärtenden, blockierte Isocyanatgruppen enthaltenden Polyurethanharzstofflack wie folgt her:

Man dispergiert und neutralisiert 300 Gewichtsteile eines nach Beispiel 3 hergestellten Voradduktes, das Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthält, bei 50°C in einer Lösung von 10,4 Gewichtsteilen Triäthylendiamin in 295 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser. Die erhaltene Dispersion ist praktisch klar. Der Dispersion, die eine Temperatur von 46°C hat, werden 22,1 Gewichtsteile Methyliathyketoxim zur Blockierung restlicher NCO-Gruppen zugesetzt. Die erhaltene Dispersion enthält 37% Gesamtfeststoffe und hat den pH-Wert 8,0 und eine Brookfield-Viskosität von etwa 530 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das Harz ist ungeliert und frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen. Wenn man das Harz auf eine Stahlplatte aufträgt und 30 Minuten eine Hitze von 121°C anwendet, erhält man einen gehärteten Überzug, der gegen Lösungsmittel beständig ist.

#### Beispiel 17

Man dispergiert und neutralisiert 410 Gewichtsteile des nach Beispiel 3 hergestellten, Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes auf die Weise, daß man ihm bei 80 bis 90°C unter Rühren eine Lösung von 15,5 Gewichtsteilen Triäthylendiamin in 418 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser zusetzt.

Man läßt dann 37 Gewichtsteile N-(2-Aminoäthyl)-3-aminopropyltriäthoxysilan und 37 Gewichtsteile N-Methyl-2-pyrrolidon in die neutralisierte Dispersion eintropfen und setzt ihr ferner zur Verdünnung 130 Gewichtsteile deionisiertes Wasser zu.

Die fertige Dispersion hat eine Viskosität von 460 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute, wobei sich zeigt, daß sie kleine Harzteilechen enthält. Sie enthält 31,7% Gesamtfeststoffe und hat einen pH-Wert von 8,20.

Der Kettenverlängerer führt in das Polymere Alkoxysilangruppen ein, die durch die Reaktion mit anderen im Polymeren enthaltenen Gruppen die Herstellung vernetzter Überzüge gestatten. Solche Überzüge erhält man, wenn man eine beschichtete Platte 30 Minuten 121°C erhitzt.

#### Beispiel 18

Man trägt aus dem Harz nach Beispiel 6 eine 0,0762 mm starke Schicht auf eine Glasplatte auf, legt die beschichtete Glasplatte dann in einen 800-Watt-Mikrowellenofen und bestrahlt den Überzug 5 Minuten lang in einem 30-Sekunden-Zyklus. Man erhält einen harten und gegen Lösungsmittel beständigen Überzug.

#### Beispiel 19

Man stellt aus 100 Gewichtsteilen des Harzes nach Beispiel 6, 14 Gewichtsteile TiO<sub>2</sub>, 17 Gewichtsteile



# 26 24 442

25

2-Äthylhexanol und 240 Gewichtsteile Wasser ein Überzugsbad her und trägt daraus durch elektrische Ablagerung bei 250 Volt und einer Temperatur von 27°C Filme von einer Stärke von 0,2032 mm auf unbehandelte Aluminiumplatten auf. Unter gleichen Bedingungen erhält man bei 150 Volt Filme von einer

26

Stärke von 0,1062 mm. Wenn man die beschichteten Platten 20 Minuten bei einer Temperatur von 93°C lagert, bilden sich sehr harte, glatte und halbgänzende Überzüge. Gleiche Ergebnisse erzielt man, wenn man als Beschichtungsunterlagen phosphatierte Stahlplatten verwendet, die mit Chromsäure gespült worden sind.